

小林正和研究室

我々の研究室では

- ・Te系カルコパイライト新規太陽電池用材料の開発
- ・格子不整合基板上への高品質ZnTeヘテロエピタキシー技術の開発、導波路型デバイス応用に関する研究
- ・トポロジカル絶縁体材料薄膜の作製に関する研究
- ・ナノ微粒子の作製に関する研究

を行っている。

今年度に行った研究のうちトポロジカル絶縁体材料薄膜の作製に関する研究内容について以下に述べる。

トポロジカル絶縁体は表面にはスピン偏極した電子が流れているため金属的な高い導電性を示すが、バルクは高い抵抗率を持つ絶縁体である。この性質により低損失で高速なデバイスへの応用が期待されている。この金属的な表面状態が結晶対称性によって保護されているものを特にトポロジカル結晶絶縁体と呼び、SnTeはトポロジカル結晶絶縁体として注目されている材料である。当研究室ではMBE法を用いてGaAs基板/ZnTeバッファ層上にSnTe薄膜作製と品質改善に関する研究を行ってきた。先行研究ではXRDロックングカーブ測定の半値幅が 0.6° 程度と小さな結晶の作製に成功してきた。しかし、表面には深い溝が残っており、その原因はSnTe成長初期段階で2次元的な成長が起こりにくくなったためだと考えた。

そこで本研究では表面の溝をなくすため成長初期段階である核形成プロセスの改善などに注目した。GaAs/ZnTe下地のうえにSnTeのアモルファス層を全面におおわれる程度に形成し(バッファ層)、そのうえで薄膜成長をおこなうことを検討した。アモルファス層堆積時の基板温度が 160°C であったときは、RHEEDで確認している成長表面の様子は多結晶化したものの堆積であり、アモルファス層由来の信号は明瞭には確認されなかった。アモルファス層堆積中にSnTeが結晶化してしまった原因は、Sn供給中の高温(990°C)なSnセルからの輻射熱とSn原子からの熱が基板に伝わり、原子が配列して結晶化するような状況を作ってしまったためであると考えられる。

一方、SnTeバッファ層導入前後(sample (a), (b))の

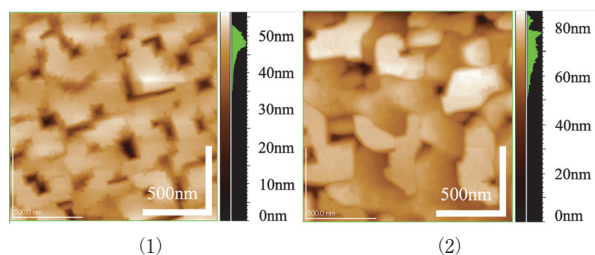


図1 AFM像
(1) sample (a) (SnTeバッファ層導入前)
(2) sample (b) (SnTeバッファ層導入後)

AFMによる表面状態を図1に示す。

SnTeバッファ層導入前(sample (a))の表面状態は、SnTe (100)ドメインの形状である四角形の構造物で覆われており、画像内の高低差は最大で約50nmであった。しかし深い溝が多く残っていた。

一方、SnTeバッファ層導入後(sample (b))の表面状態は、sample (a)に比べて構造物が丸みを帯びている部分があるが、ドメインひとつの面積が増えた。このことから、SnTeバッファ層を導入することでZnTe上にSnTeを直接成長させるときよりもSnTeの成長核ができやすくなり、表面をよりSnTeで覆いやすくなったのではないかと考えられる。しかし、溝の高低差は最大で80nm程度と、高低差が大きくなってしまった。この原因は、アモルファス層堆積中に結晶化してしまったことで、基板表面をSn, Te原料でまんべんなく覆うことができず、この状況下でアニールを行っても基板表面をまんべんなく覆うようにSn, Te原子がマイグレーションして表面が平坦になることは起きないためだと考えられる。そのためアニール後の表面が平坦でない状況下でSnTeエピ成長が行われたのでSnTe薄膜表面に凹凸が生じてしまったのではないかと考えた。sample (a), (b)のXRD極点図による結晶性の評価を行う(図2参照)と、sample (a)ではSnTe (100)が基板と同方向に成長しているほか、SnTe (111)が基板軸に対して 4° ずれて成長しており、他にもSnTe (111)のファミリーと考えられる面方位のSnTe (SnTe (221)と考えられる)も成長していることが分かった。そしてSnTe (111)とSnTe (100)の強度比SnTe (111)/SnTe (100)は約1/130であった。一方、sample (b)ではsample (a)と同じく、SnTe (100)が基板と同方向に成長しているほか、SnTe (111)が基板軸に対して 4° 傾いて成長しており、他にもSnTe (111)のファミリーと考えられるSnTe (SnTe (221)と考えられる)も成長していた。しかしSnTe (111)/SnTe (100)は約1/44であり、sample (a)に比べて約3倍程度SnTe (100)に対してSnTe (111)が強く成長していることが分かった。このことから、sample (b)ではsample (a)と比べてSnTe (111)の成長が促進されていると考えられる。

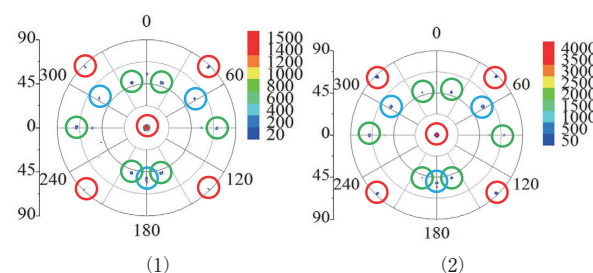


図2 XRD極点図(SnTe200回折)
(1) sample (a) (2) sample (b)

以上のことから、SnTeのバッファ層を導入することでSnTeの成長核の密度を増やすことができ、表面の構造物の面積が増加した結果、表面状態が向上できたのではないかと考えられる。

sample (d) ではアモルファス層作製時の基板温度を20℃に下げ、Snセルからの輻射熱の影響等を低減させた。sample (d) のアモルファス層堆積中のRHEED像を図3に示す。

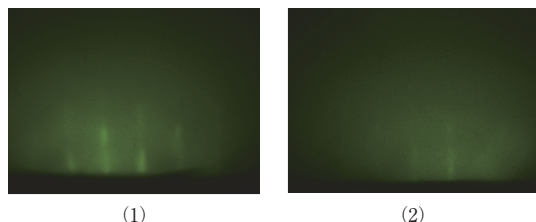


図3 アモルファス層堆積中に最もハローパターンが現れたとき(8サイクル目)のRHEED像
(1) sample (c) (2) sample (d)

sample (d) ではアモルファスが堆積していることを示すハローパターンを8サイクル目(4層目)まで維持することができ、またこれまでのサンプルと比較して最もRHEEDパターンを暗くすることができた。この理由は、基板温度を下げてアモルファス層を堆積したことによって、高温なSnセルからの輻射熱や基板に到達したSn原子の熱が基板全体に伝わることを遅くすることができ、アモルファス層の結晶化を抑制できたためではないかと考えられる。一連の実験より、アモルファス層堆積中に一度できてしまった(100)以外の面方位のSnTeと考えられる新たなスポットや、アニールによって生じるリングや新たなスポットが現れてしまうと、それらの成長核を起点としてエピ成長が起これと考えられる。

アモルファス状のSnTeに対してアニールを行うことで、基板表面に均一にSnTe (100) の結晶核を形成することができ、基板の構造を引き継いでSnTe (100) の薄膜成長を行うことが可能になると考えられる。しかし、SnTe (100) の結晶核の形成を促進し、かつ他の面方位のSnTeの結晶核形成を抑制するためには、アニールによって基板に熱を与えすぎないことが重要であると考えられる。

さらに諸条件の調整を行ったところ、エピ成長終了後のRHEEDパターンも改善が図られた。

XRD極点図からSnTe (100) が基板と同方向に成長しており、SnTe (111) が基板軸に対して15°ずれて成長していることがわかる。またそれらの強度比SnTe (111) /SnTe (100) は約 1/1000にまで抑制できほぼSnTe (100) 単一ド

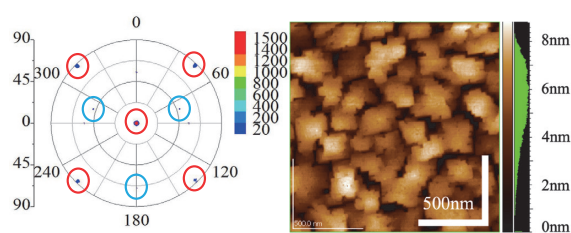


図4 諸条件を調整したサンプルのXRD極点図(SnTe200回折)とAFM像
(赤: SnTe (100) 青: SnTe (111))

メインの作製に成功した。AFM像については表面全体に直線で囲まれた構造物が見られ、SnTe (100) ドメインが形成できていることが確認できた。画像内の高低差は約8 nmであり、表面が平坦になっていることが分かる。

SnTeバッファ層導入前のサンプル(sample (a))と導入後最も結晶性及び表面状態が良かったサンプル(sample (g)) のXRD θ -2 θ の結果をまとめて図5に示す。

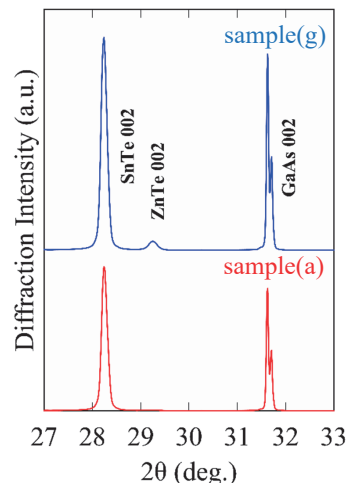


図5 XRD θ -2 θ 測定の結果
(赤: バッファ層導入前 sample (a)
青: 導入後 sample (g))

核形成プロセスを制御して作製したサンプルのSnTe200回折のピークは、SnTeバッファ層導入前のサンプルと比較して大きくなり、SnTe (100) の配向がより強くなったことがわかる。このことから、SnTeのバッファ層を導入することでSnTe (100) 薄膜の結晶性を改善することができたと考えられる。

以上の比較結果から、アニールによる結晶核形成条件を制御することで、SnTe (100) 以外の面方位の結晶核形成を抑制でき、SnTe薄膜の結晶性及び表面状態を改善することができた。

著書・論文

G. Park, M. Kobayashi Fabrication of AgGaTe ₂ Solar Cells Using GaTe Powder to Suppress Mo-Te Compounds Formation near the Electrode Layer Physica Status Solidi, A2023, 23005482300548
M. Kobayashi and N. Su MBE growth of SnTe films on GaAs substrates with ZnTe buffer layers J. Cryst. Growth 628, 15 February 2024, 127531

講演・発表

P. Gunwook, P. Juhyeon, 小林正和 GaTe粉末を用いた近接昇華法によるAgGaTe ₂ 太陽電池の作製 16a-D221-2, 第70回応用物理学会 春季学術講演会(上智大学) 2023年3月15日~18日
蘇 楠, 郭 洪甫, 杉本昂太, 川島勇人, 小林正和 成長温度の制御によるMBE成長SnTe薄膜の結晶性と表面状態の改善 16a-D221-3, 第70回応用物理学会 春季学術講演会(上智大学) 2023年3月15日~18日
G. Park, A. Hamano, J. Park, and M. Kobayashi Fabrication of AgGaTe ₂ Solar Cells Using GaTe powder to Suppress, Mo-Te Compounds Formation Near the Electrode Layer [FrC2-5] Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023) May 29 to June 2, 2023 at Ramada Plaza Hotel Jeju, Jeju, Korea
M. Kobayashi and S. Nan MBE growth of SnTe films on GaAs substrates with ZnTe buffer layers The International Conference on Crystal Growth and Epitaxy-ICCGE-20, July 30-August 4, 2023, Poster presentation-110, Naples Italy
M. Kobayashi and S. Nan Orientation Control of MBE Grown SnTe Layers on GaAs Substrates QT04.07 (oral), QT04.08 (poster), 2023 Fall Meeting & Exhibit of Materials Research Society, Boston, MA, Nov. 27th - Dec. 2nd, 2023